

(12)公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平9-500612

(43)公表日 平成9年 (1997) 1月21日

(51) Int. Cl. 6	FI C07C237/22 A61K 7/00 C C07C231/02 C11D 1/10 3/33 審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁)
(21)出願番号 特願平6-525083 (86)(22)出願日 平成6年(1994)5月17日 (85)翻訳文提出日 平成7年(1995)11月17日 (86)国際出願番号 PCT/FR94/00582 (87)国際公開番号 WO94/26694 (87)国際公開日 平成6年(1994)11月24日 (31)優先権主張番号 93/05906 (32)優先日 1993年5月17日 (33)優先権主張国 フランス(FR) (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M	 (71)出願人 ジボーダン・ラビロッテフランス国、セデクス 08、エフー69356 リヨン、リュ・ポール・カゼヌーブ 56 (72)発明者 ベルジェ、クリスチャンフランス国、エフー69130 エキュリー、シュマン・ドゥ・シェリエ・ブラーンシュ 8 (72)発明者 ガコン、ポールフランス国、エフー69160 タッシン、リュ・バルテルミー・ティモニエ 21 (74)代理人 弁理士 鈴江 武彦 (外3名)

(54) 【発明の名称】 N-アシル化アミノ酸混合物の製造方法

(57) 【要約】

カルポキシル官能基がフリー又は塩にされているN-アシル化アミノ酸の混合物の製造方法であって、a) 所望のタンパク質を形成するアミノ成分をそれぞれ選定し、 はアミノ酸が単数の形態であり;b) 工程 a) で選定されたアミノ酸が組合され;c) 工程 b) で製造された混合物のアミノ酸がN-アシル化され;及び場合に応じてd) N-アシル化アミノ酸のN-アシル化官能基が塩にされる工程を包含する方法。

C, NL, PT, SE), JP, US

[特許額求の範囲]

- 1. カルボキシル官能基がフリー又は塩にされたN-アシル化アミノ酸の混合物の製造方法であって、以下の工程:
- a) 選定されたタンパク質の成分であるところのアミノ酸であり、該アミノ酸 が単独の形態で存在するアミノ酸をそれぞれ選定する工程、
- b) 工程 a) で選定された駄アミノ酸から混合物を製造する工程、
- c) 工程b) で製造された該混合物のアミノ酸をN-アシル化する工程、及び 場合に応じて、
- d) 該N-アシル化アミノ酸のフリーのカルボキシル官能基を塩にする工程 を含むことを特徴とする方法。
- 2. 選定されたタンパク質の成分であり、及び舷タンパク質中の含有量が、舷ダンパク質中に存在するアミノ酸の全重量に対して1重量%以上であるところのアミノ酸をそれぞれ選定することを特徴とする簡求項1配職の方法。
- 3. 選定されたタンパク質の成分であり、及び眩タンパク質中の含有量が、眩タンパク質中に存在するアミノ酸の全風量に対して2重量%以上であるところのアミノ酸をそれぞれ弾症することを特徴とする防灾項2配線の方法。
- 4. 工程b) で製造された混合物中に含有される所与のアミノ酸の含有量が、5 0 重量%の許容範囲内で、好ましくは10 重量%の許容範囲内で、眩濁定された タンパク質中のその含有量に相当する簡求項1ないし3のいずれか1項記載の方

法。

- 5. 該選定されたタンパク質が、動物、植物又は微生物由来のタンパク質である ことを特徴とする酵求項1ないし4のいずれか1項距載の方法。
- 6. 該選定されたタンパク質が、絹、オリーブ、ヒマワリ又は篠のタンパク質であることを特徴とする蘭求項5 配敵の方法。
- 7. 工程 c) において、該組合物のアミノ酸のそれぞれが、R-CO-基(式中、Rは1個ないし32個の終業原子、好ましくは7個ないし17個の換業原子を包含し、直鎖又は分枝した鎖の、飽和又は不飽和の脂肪族残基を表わす)により N-アシル化されることを特徴とする簡潔項1ないし6のいずれか1項配赦の方

(4)

特表平9-50061

個の炭素原子、好ましくは7個ないし17個の炭素原子を包含し、直鎖又は分枝 した鎖の、飽和又は不飽和の脂肪族残基を表わす)を包含することを特徴とする 糖求項10ないし15のいずれか1項配敵の混合物。

- 17. 簡求項1ないし9のいずれか1項の方法に従い製造されるように適合した 簡求項10ないし16のいずれか1項記載の混合物。
- 18. 化粧品、衛生用品又は洗剤組成物を製造するための、簡求項10ないし1 7のいずれか1項配数の混合物又は簡求項1ないし9のいずれか1項配数の方法 により直接得5れた混合物の使用。
- 19. 間求項10ないし17のいずれか1項の混合物又は関求項1ないし9のいずれか1項の方法により直接得られた混合物の、界面活性剤としての使用。



- 8. 該アミノ酸の該カルボキシル基が、
- a) アルギニン、リジン、モルホリン、コリン、オルニチン、ヒスチジン、モノー、ジー、又はトリエタノールアミンのような有機塩基及び
- b) アンモニア、又はナトリウム、カリウム、亜鉛、カルシウム、アルミニウム及びマンガンの酸化物、カーボネート若しくは水酸化物、又はアンモニア性弱塩溶液のような鉱物塩基からなる群から透ばれる塩基により塩にされることを特徴とする耐火炬1ないし7のいずれか1項配戦の方法。
- 10. カルボキシル官能基がフリー又は塩にされているとこ

ろのN-アシル化αアミノ酸の混合物であって、飲N-アシル化αアミノ酸の性質が、過度されたタンパク質の成分であり、及び飲タンパク質中の含有量が0.

- 01重量%以上であるところのαアミノ酸の性質と同一であり、該混合物がN− アシル化αアミノ酸の凝縮物を実質的に含まない混合物。
- 11. 該タンパク質中の該αアミノ酸それぞれの含有量が1重量%以上であることを特徴とする防灾項10配数の混合物。
- 12. 駄タンパク質中の駄αアミノ酸それぞれの含有量が2頭量%以上であることを特徴とする酵求項10又は11配駄の混合物。
- 13. 該混合物中に含有される所与のN-アシル化αアミノ酸の含有量が、50%、好ましくは10%の範囲内で、該タンパク質中の同じαアミノ酸の含有重量 に正比例することを特徴とする簡求項10ないし12のいずれか1項配載の混合物。
- 14. 該選定されたタンパク質が、動物、植物又は微生物由来のタンパク質であることを特徴とする酷求項10ないし13のいずれか1項配載の混合物。
- 15. 眩タンパク質が、綿、オリーブ、ヒマワリ又は篠のタンパク質であること を特徴とする酵求項14配数の混合物。
- 16. 該N-アシル化αアミノ酸が、R-CO-基(式中、Rは1個ないし32

(5)

特表平9-500612

【発明の詳細な説明】

N-アシル化アミノ酸混合物の製造方法

本発明は、N-アシル化アミノ酸 (N-acylated aminoacid) の混合物、高められた官能特性を有する高純度のN-アシル化アミノ酸混合物の単純化された製造方法、さらにはこれら混合物の使用に関する。

N-アシル化アミノ酸混合物の製造は、漁常、加水分解され、アミノ酸混合物が得られるところのタンパク質から行われる。これらアミノ酸の混合物は、次いて、アシル化剤によりN-アシル化され、次いで、場合に応じてN-アシル化アミノ酸のカルポキシル官能基が塩にされる(salified)。そのような方法は、例えば、特許出版的 92/21318に配敬されている。

これらタンパク質の加水分解は、塩酸のような強酸により行われ、最終的に塩 基により中和される。しかしなから、工薬的スケールでは、処理されたタンパク 質を構成するαアミノ酸が、全て単独の形態では得られないような条件下で加水 分解が行われる。加水分解から得られる混合物中には、オリゴベブチドの形態の アミノ酸の縮合物やベブチドの形態のアミノ酸の縮合物さえもがかなり大量に回 収される。そのような混合物中のNーアシル化アミノ酸の平均縮合度は、単独の 形態のNーアシル化アミノ酸の縮合度が1に対応すると考えると、1.3ないし 2になり得る。

処理されたタンパク質の完全な加水分解を行うためには大量の強酸が必要とされ、そのプロセスの総コストの対処しかたい上昇、さらには環境に関連する同題を引き起す。また、その実施のために高い酸性条件が要求されるため、完全な加水分解により、一方では、例えばチロシン、ヒスチジン、トリプトファン又はセリンのような、タンパク質の相成要素である、ある種のアミノ酸が分解され、他方では、Nーアシル化アミノ酸が、ある種のそれらの誘導体へ転換し得る。後者の例には、アスパラギン酸に転換され得るアスパラギン、又はグルタミン酸に転換され得るグルタミンの場合かある。

従って、従来の加水分解方法は、N-アシル化アミノ酸縮合物を実質的に含まない単独の形態のN-アシル化アミノ酸の混合物、又は全ての主なN-アシル化

アミノ酸を含有しないか、若しくは、量的及し、は質的観点から、少なくとも 全てではない主なN-アシル化アミノ酸を含有しないN-アシル化アミノ酸の混合物を導かないように思える。

さらに、タンパク質を非常にわずかな最合有する有機体中には多数のタンパク 質が存在する。

従って、わずかな量のタンパク質のみを抽出できるように、しばしば複雑で費 用のかさむ方法を用いて、これら大量の有機体を用いることが必要である。

従って、N-アシル化アミノ酸混合物の製造のために、このタイプの高価で容 場に入手できないというタンパク質は工築的スケールで用いられないことが理解 されよう。

これは、今まで、カゼイン、ケラチン、コラーゲン、ダイ

ズ又はコムギタンパク質のような、そのアミノ酸か、容易に入手できかつコスト の低いタンパク質の加水分解物から誘導されるところのN-アシル化アミノ酸の 混合物が用いられてきた理由でもある。

従って、多くの他のタンパク質源は、N-アシル化された混合物が多くの分野のいくつかの適用において有用性を有し又は有用性を有するように適合している にも係わらず、そのような混合物の合成のために工業的に用いられることが決し てできなかった。

さらに、ある種のタンパク質の加水分解物から合成されたN-アシル化アミノ 酸混合物は、化粧品及び衛生用品のようなある種の分野における使用への適合性 を低下させる官能特性を有し得ることが知られている。すなわち、そのような混 合物は、しばしば非常に著しいにおい又は色を有し得る。また、これらの分野に おいては、不快なにおいを有さず、及びよりしばしば、ほとんど無色か、無色の 化合物でさえ用いることが要求される。

従って、本発明の第1の目的は、上述の欠点を回避することを許容するN-アシル化アミノ酸混合物の合成方法にある。より具体的には、本発明の方法は、全ての、又はもし所望の場合は、ある適定されたタンパク質の成分であるところの主なアミノ酸に対応するアミノ酸を包含することのできるN-アシル化アミノ酸

(8) 特表平9-500612

単独の形態の選定されたアミノ酸は、一般に商業的に入手可能である。それらは、化学的若しくは酵素的合成により、又は発酵により、適常の方法で合成する ことができる。それらは、タンパク質又はペプチドの加水分解から得られるアミ ノ酸及びオリゴペプチドの混合物からの分離による既知の方法で得ることもできる。

本発明の範囲(framework)において用い得るアミノ酸は、本質的に、以下の一般式(1):

(式中、R'はαアミノ酸の残基である。) に通常対応するαアミノ酸である。 そのような化合物は、有機化学の L U P A C か名法、A、B、C、D、E 及び H節、1979年版、J. Rigeauty 及びS P. Klesneyにより出版準備された、19 3及び194頁に記載されている。

これらの化合物のうち、より具体的には、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、システイン、シスチン、フェニルアラニン、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、ロイシン、イソロイシン、リジン、メチオニン、セリン、スレオニン、トリプトファン、パリン、ヒドロキシリジン、チロシン、アスパラギン及びグルタミンを引用することができる。

タンパク質を構成し、かつ式 (1) の範囲内にない他のαアミノ酸又はそれらの誘導体を用いることができる。この範疇には、プロリン及びヒドロキシブロリンを引用することができる。適定されたアミノ酸は、一般にL形又はD、L形でなかする

適定されたアミノ酸は、より具体的には、あるタンパク質中の含有量が、その タンパク質中に存在するアミノ酸の総重量に対して1理量%以上であるところの 、又は2型量%以上であるところの選定されたタンパク質の成分であるαアミノ 静かになる。

例をあげると、以下に示す表 Ι は、各種起源の数個のタンパク質のαアミノ酸

混合物を得る。そのような混合物は、その縮合度が1より大きい N-アシル化アミノ酸を実質的に含まない。

そのようなNーアシル化アミノ酸混合物は、本発明の他の目的を構成する。 これら混合物のこれらアミノ酸は、本発明の混合物のコスト自体が影響される ことなく、高コストのタンパク質の成分であり、工業的スケールでは提供が困難 なところのアミノ酸に対応(correspond)し得る。

本発明の第3の目的は、これらN-アシル化アミノ酸混合物の化粧品、衛生用 品及び洗浄料、さらには界面活性剤の分野における使用にある。

本発明は、そのカルボキシル官能基がフリー又は塩にされたN-アシル化アミノ酸2つの混合物の製造方法にある。本発明の方法は、以下の

- a) 選定されたタンパク質の成分であるところのアミノ酸をそれぞれ選定する T紀であって、咳アミノ酸が単独の形態であり、
- b) 工程 a) で選定されたこれらアミノ酸の混合物を形成する工程、
- c) 工程b) で形成された該混合物の該アミノ酸をN-アシル化する工程、及び場合に応じて、
- d) 該N-アシル化アミノ酸のフリーのカルポキシル官能基を塩にする工程 を含むことを特徴とする。

工程b)、c)及びd)は、適常、水性媒質中で行われる。工程a)の過程に おいて、入手することを所望するところのN-アシル化アミノ酸の最終混合物に 応じて変化する選定さ

れたアミノ酸かある。本発明の構成において、該選定されたアミノ酸か、例えば 工程b) において混合される前に、実質的に単独の形態で存在することが重要で ある。実質的に単独の形態とは、言換えると、フリーの生成物の形態であり、縮 合された状態ではないことである。

別の方法で述べると、工程a) で選定されたアミノ酸は、それらの給合度が1 より大きいところのオリゴベブチド、ベブチド又はタンパク質のようなアミノ酸 給合物の形態で存在してはならない。

(9) 特表平9-500612

の組成(重量%)のタイプを示す。この表 I に示されるように、絹タンパク質は、17個のアミノ酸から構成される。本発明によれば、17個のアミノ酸の中からこのタンパク質における合有量が1重量%以上であるアミノ酸、すなわち11個のアミノ酸、又はその含有量が2重量%以上であるアミノ酸、すなわち7個のアミノ酸を選定することが可能である。

それから選定されるペきアミノ酸の性質を決定することが

できるところのタンパク質は、動物、植物又は微生物由来のものであり得る。そのようなタンパク質は、表1に示されている。それらが高値であるため及び/又はそれらが希少であるために従来入手が困難なタンパク質は、本発明の範囲内で好ましく選定される。

そのようなタンパク質は、例えば、絹、オリーブ、ヒマワリ、スピルリネス (spirulines) のような単細胞又は多細胞液である。従って、本発明の方法は、そのようなタンパク質を、最少のコストで再構成することを許容する。

選定されたアミノ酸から混合物が形成される方法は、重要(critical)ではない。 、通常、それぞれのアミノ酸は、容器内に含有された溶媒中に、一般に水の中 に、操件しなから導入される。アミノ酸の導入順序は重要ではない。

それぞれのアミノ酸の重量比は、所望のようにすることができるが、好ましくは50%の許容範囲(margin)内、より好ましくは10%の許容範囲内で選定されたタンパク質中の同じアミノ酸の含有量の付近である。

例えば、絹タンパク質の成分であるアミノ酸が選定されたなら、混合物を形成するアミノ酸のそれぞれの合有量は、それが絹タンパク質の成分である場合、同じアミノ酸の合有量の50%以内、又は10%以内である。従って、絹タンパク質100g当り34.65gの量存在するグリシンの場合、混合物中のこのアミノ酸の合有量は、混合物中のアミノ酸100g当り34.65ー(0.5×34.65)ないし34.65+(0.5×34.65)、すなわち17.325gな

いし51.975gになり得る。

そのようにして製造されたαアミノ酸の混合、を挽動化するために、ケトン、アセトン又はエタノール若しくは好ましくはイソプロパノールのような低分子量アルコール等有機熔媒をその中に組入れることができる。溶媒合有量は、製造される溶液に対して5ないし30重量%にすることができる。この後、混合物のαアミノ酸のそれぞれが、式R-CO-(式中、RはC1~C11、好ましくはC1~C11の、飽和又は不飽和の、直鎖又は分枝した鈍の脂肪族残基を表わす)の基のようなアシル基によりN-アシル化されるように、αアミノ酸のアシル化をいずれもの駅知の方法で行うことができる。より好ましくは、R-CO-は、オクタノイル、ウンデシレニル、ラウロイル、ココイル(coccy1)、パルミトイル、ステアロイル、又はオレオイル基を表すことができる。

アシル化反応それ自体は、混合物を塩基性pH、例えば8ないし12のpHに した後、既知のアシル化剤により行うことができる。

アシル化剤は、具体的には、式RCOOHの活性化されたカルボン酸誘導体(式中Rは上記の定義の通り)であり得る。このタイプの誘導体は、これら酸の対 称の無水物又は酸の塩化物若しくは臭化物のような酸のハロゲン化合物であり得 る。

適常、反応媒質中に存在するアミノ酸1モルに対し0. 8ないし1モルのアシ ル化剤を用いる。アシル化反応は、大気圧下及び0℃ないし100℃、好ましく は20℃ないし60℃の損度で行うことができる。アシル化反応中、反応媒質は

撹拌し続けられ、好ましくは塩基性pHが維持される。

アシ川化反応の終りに、得られた反応鉄質のpHは、塩酸のような酸により3 より低い値に下げることができる。その後、N-アシ川化アミノ酸の混合物は、 疎通又はデカンテーションのような通常の方法により鉄質から分離することがで きる。

所望の場合は、アシル化反応から得られるN-アシル化αアミノ酸のフリーの カルボン酸官能基を塩基により塩にすることができる。

そのような塩基は、以下の

a) アルギニン、リジン、モルホリン、コリン、オルニチン、ヒスチジン、モ

(12)

特表平9-500612

Rは上述の通り)のアシル基であり得る。N-アシル化αアミノ酸のフリーのカルボキシル官能基は、上述したような有機塩基又は鉱物塩基の対イオンにより塩にすることができる。

本発明の混合物は、上述の方法に従い分離することができる。

他の特徴によれば、本発明は、クリーム、ミルク、泡、アエロゾル、ゲル、スティック、オイル、エマルション、石鹸、水性文はヒドローアルコール性ローション、シャンブー、歯磨、食器洗い用又は洗剤用洗剤組成物のような化粧品、衛生用品又は洗剤組成物の製造のための、上述のN-アシル化αアミノ酸混合物の使用に関する。

混合物は、特に、N-アシル化アミノ酸がソーダ又はカリウム化合物のような 鉱物塩基又はトリエタノールアミンのような有機塩基により塩にされる場合、界 面活性剤としても用いることができる。

以下の例は、本発明を説明することをその目的とする。

例

バルミトイル基によりN-アシル化された、再構成された絹の主なアミノ酸の 混合物。

組タンパク質中に、含有量が2重量%以上を有して存在するN-アシル化αアミノ酸のて水格液を、以下のアミノ酸:

グリシン	12.76g
アラニン	. 10.69 g
セリン	5. 99g
アスパラギン酸	2.80g
グルタミン酸	2. 35g
スレオニン	0.95g
バリン	0. 94g

を30重量%のソーダ46.5gによりpHを10.5に関整した水364cm*の中に添加することにより関較する。

- ジー、 トリエタノールアミンのような有機塩基及び

b) アンモニア又はナトリウム、カリウム、亜鉛、カルシウム、アルミニウム 及びマンガンのカーボネート、酸化物若しくは水酸化物、又はアンモニア性頻塩 終練のような鉱物塩基からなる群から過定することができる。

(11)

本発明の他の目的は、そのカルボキシル官能器がフリーであるか又は塩にされたN-アシル化αアミノ酸の混合物であって、該N-アシル化αアミノ酸が、その性質が、ある選定されたタンパク質を構成するαアミノ酸の性質と同一で、かつ該タンパク質中のその合有量が0.01運量%以上であるところのアミノ酸から構成され、該混合物がN-アシル化αアミノ酸の縮合物を実質的に含まない混合物である。

抜Νーアシル化αアミノ酸は、該Nーアシル化アミノ酸を

機成するところのαアミノ酸の性質が、ある選定されたタンパク質を構成すると ころのαアミノ酸の性質と同一であり、かつ眩タンパク質中の含有量が1 重量% 以上、さらには2重量%以上であるところのαアミノ酸であるようにすることも できる。上配合有量は、タンパク質を構成するアミノ酸の全重量に対して表され ている

混合物中に合有される所与のN-アシル化αアミノ酸の含有重量は、タンパク 質中の同じαアミノ酸の含有重量と50%の許容範囲内で、好ましくは10%の 許容範囲内で正比例する。

そのような混合物により、現在まで不完全な形態、すなわちαアミノ酸の総合物又はN-アシル化αアミノ酸の総合物の形態で、又は上述のようなそれらの誘導体に転換されたある種のαアミノ酸を伴ってしか得ることができなかったところのタンパク質のN-アシル化αアミノ酸を再構成することができる。さらに、これら混合物は、それらを化粧品又は物生用品における使用に適合させる官能特性を有する。

そのようにして再構成することのできるN-アシル化αアミノ酸混合物は、上述したような動物、植物又は微生物由来のタンパク質に対応することができる。

混合物のN-アシル化αアミノ酸を構成しているアシル基は、式R-CO-(

(13)

特界平9-500612

このようにして得られた混合物に、イソプロピルアルコール30gを添加し、 次いで塩化パルミトイル104.5g及び30重量%のソーダ55.3gを同時 にかつ指針しながら、40ないし50℃の温度で添加する。

次いで、反応配合物を提件しながら60℃に1時間保つ。次いで、37重量% 塩酸52.7gを添加し、提件しながら反応混合物を室温まで冷却させる。次い で、得られたサスペンジョンを確遏し、洗浄水がもは个酸性でなくなるまで確過 ケーキ (filter cake) を洗浄し、次いで、減圧下 (水銀柱50mm) に40℃ で乾燥する。

このようにして、ほとんど白色で、その酸インデックスが160である粉末の 形態のN-パルミトイル化された絹の主なアミノ酸の混合物を得る。

12 P 2 1 / 4	_					4=1-13	2+814	14-7	47474
73/8	**	£47:	ナイナイ	r n	450+04	(मधानाम)			
4052	3	7.	•	1,10	1.64	4.14		4.1	
7.9.2.7		1,	872	• • •	1674	6.30	9.6	-	11.14
11.		1	•	•	1,19	4.17	1.0	7	17.1
おうべき イン語		10.03	10.00	99.4	1,10	6.0	17.90	4.1	01.10
はべいのかか	-	1.3	5	11.16	13.14	11.11	11.00	16.30	91.10
777	3	14.4	1.1	4.10	4,19		4.44	4.4	0.0
メレキニン	•	4.0	11.11	1.16	3.50	E	11.9	a.	1.16
アルタニン	1	17.1	11.11	1.14	1 88		1.11	1.10	1.11
1972	-	0.1	1.0		1.10	E.	3.8	2.	1,48
7017	1	1.61		11.68	17.61	9.1	***	8	1.16
スペアロ	-	107	17.1	3,16	11,84	17.4	18.40	3.4	,
14二万79二ン		17.11	1.43	9.1	1.70	6.3	17.7	1.1	-
インロイシン	3	•	11.1	9.1	1.44	6	110	£.	41
ヒスチジン	*	1.00		1.40	4.11	1.93	3.70	1.10	1.4
4057	97.1	3.46	10.4	3.16	1,41	1.36	173	**	
メチャニン		1.11	1.4	•	3.48	11.11	7.40	9.4	11.4
22442/2242	*	1.11		91.4	11.6	1.7	1.68		21
11171717	•	471	1.41	1.00	4	11.	;		11
TA119#2									
とドロキシブロリン									
ヒドロキシリシン									
オトニチン			4.41						

(16)

特表平9-500612

【手統補正書】特許法第184条の8 【提出日】1995年4月11日

そのようなNーアシル化アミノ酸混合物は、本発明の他の目的を構成する。

これら混合物のこれらアミノ酸は、本発明の混合物のコスト自体が影響される ことなく、高コストのタンパク質の成分であり、工業的スケールでは提供が困難 なところのアミノ酸に対応(correspond) し得る。

本発明の第3の目的は、これらN-アシル化アミノ酸混合物の化粧品、衛生用 品及び洗浄剤、さらには界面活性剤の分野における使用にある。

本発明は、そのカルボキシル官能基がフリー又は塩にされたN-アシル化アミ ノ酸の混合物の製造方法にある。本発明の方法は、以下の

- a) 選定されたタンパク質の成分であるところのアミノ酸をそれぞれ選定する 工程であって、駄アミノ酸が単独の形態であり、
- b) 工程 a) で選定されたこれらアミノ酸の混合物を形成する工程、
- c) 工程b) で形成された骸混合物の骸アミノ酸をNーアシル化する工程、及 び場合に応じて、
- d) 骸N-アシル化アミノ酸のフリーのカルポキシル官館基を塩にする工程 を含むことを特徴とする。

工程b)、c)及びd)は、適常、水性媒質中で行われる。工程a)の過程に おいて、入手することを所望するところのNーアシル化アミノ酸の最終混合物に 応じて変化する過程さ

簡求の範囲

- 1. カルボキシル官館基がフリー又は塩にされたN-アシル化アミノ酸の混合物の製造方法であって、以下の工程:
- a) 選定されたタンパク質の成分であるところのアミノ酸であり、骸アミノ酸が単独の形態で存在するアミノ酸をそれぞれ選定する工程。
- b) 工程 a) で選定された試アミノ酸から混合物を製造する工程、
- c) 工程b) で製造された歓混合物のアミノ酸をN-アシル化する工程、及び

7.8.7层	中間	4	8.4 A.4 A.	食せつチン	XALZED	カゼイン	人を由来の チラチン	神秘由来
2702	19'44	11.00	11.44	M. N	* *	1.11	4,10	14.5.14
7:9:7	¥.	98,19	11.44	1.8	3,16	8.	3.6	8.1 - M.4
サリン	H.1	15,51	131	2.7		4.10		*** - ***
アスパラボン暦	1.8	10.6	3.70	13.68	1.0	1.8	()	3.7
ガルラミン数	1.15	11.1	1.26	2.1	71.46	11.18	13.50	22.2 - 14.6
11.17	16.0	14.4	3,10	1.00	11.1	1.1	1.11	1.4 . 1.7
オレオニン	\$1.1	3,6	3.40	1.40	4,46	1,11	1.1	1.1.1.1
アンギニン	*	1.0	0.1	1.39	1.14	10,01	1.14	1.1 - 10.4
197		1.14	3.18	1.38	P. 70	8.7	1.14	1.1 . 1.1
7007	13.50	11.11	10.46		11.81	11.00	11.0	Ξ
0477	91.7	11.1	:	2.78		.2.	9,4	1.4 - 4.4
*************************************	9.1	1.11	1.16	3,6	3,	-	•	1.0 - 4.1
(7015)	R.,	1.1)	2	1.34	47.1	, H.	4.10	1.4 . 3.6
ヒスチジン		1.11	0.10	1.14	2.	1,1	1.10	1.1.4
4027	1.1	13.4	4.	1.61	*	117	3,48	11.5.4
メナギニン	¥.1	6.14	H,	1.11	3.	27.0		6.1 - 1.9
12511/1242	10'1	10.0			2	2.1	11.00	8 . 17
117177					R.	1,1	1,41	7
ナスパラギン								
アレロケングロリン	11.00		1.40	2.14				
と ドロキシリシン				45.4				
ナルニチン				_				

(17)

结实平9~500612

- 場合に応じて、
- d) 核N-アシル化アミノ酸のフリーのカルポキシル官能基を塩にする工程 を含むことを特徴とする方法。
- 2. 選定されたタンパク質の成分であり、及び骸タンパク質中の含有量が、骸タンパク質中に存在するアミノ酸の全重量に対して1重量%以上であるところのアミノ酸をそれぞれ選定することを特徴とする関東項1配戦の方法。
- 3. 選定されたタンパク質の成分であり、及び眩タンパク質中の含有量が、眩タンパク質中に存在するアミノ酸の全重量に対して2 重量%以上であるところのアミノ酸をそれぞれ選定することを特徴とする防求項2 配載の方法。
- 4. 工程b) で製造された混合物中に含有される所与のアミノ酸の含有量が、5 0 重量%の許容範囲内で、好ましくは 1 0 重量%の許容範囲内で、鉄選定された タンパク質中のその含有量に相当する酵求項 1 ないし 3 のいずれか 1 項配敏の方

法。

- 5. 該選定されたタンパク質が、動物、植物又は微生物由来のタンパク質である 、ことを特徴とする防求項1ないし4のいずれか1項記載の方法。
- 6. 該選定されたタンパク質が、絹、オリーブ、ヒマワリ又は篠のタンパク質であることを特徴とする蘭求項5 記敬の方法。
- 7. 工程c) において、核混合物のアミノ酸のそれぞれが、R-CO-基(式中、Rは1個ないし3.2個の炭素原子、好ましくは7個ないし1.7個の炭素原子を包含し、直鎖又は分枝した鎖の、飽和又は不飽和の脂肪族残基を表わず)によりN-アシル化されることを特徴とする簡求項1ないし6のいずれか1項記載の方法。
- 8. 骸アミノ酸の骸カルボキシル基が、
- a) アルギニン、リジン、モルホリン、コリン、オルニチン、ヒスチジン、モノー、ジー、又はトリエタノールアミンのような有機塩基及び
- b) アンモニア、又はナトリウム、カリウム、亜鉛、カルシウム、アルミニウム及びマンガンの酸化物、カーボネート若しくは水酸化物、又はアンモニア性弱 塩溶液のような鉱物塩基からなる酢から適ばれる塩基により塩にされることを特

後とする簡求項1ないし7のいずれか1項記録法。

- 9. 工程b), c)及びd)が、水性媒質中で行われることを特徴とする関求項 1ないし8のいずれか1項記載の方法。
- 10. カルボキシル官能基がフリー又は塩にされているとこ

ろのN-アシル化αアミノ酸の混合物であって、該N-アシル化αアミノ酸の性質が、選定されたタンパク質の成分であり、及び眩タンパク質中の含有量が0.

- 01 重量%以上であるところの α アミノ酸のそれぞれの性質と同一であり、該混合物がN -アシル化 α アミノ酸の凝縮物を実質的に含まない混合物。
- 11. 該タンパク質中の該αアミノ酸それぞれの含有量が1聖量%以上であることを特徴とする簡求項10配敏の混合物。
- 12. 骸タンパク質中の骸αアミノ酸それぞれの含有量が2重量%以上であることを特徴とする耐求項10又は11配執の混合物。
- 13. 該混合物中に含有される所与のN-アシル化αアミノ酸の含有量が、50%、好ましくは10%の範囲内で、該タンパク質中の同じαアミノ酸の含有重量 に正比例することを特徴とする請求項10ないし12のいずれか1項記載の混合
- 14. 該選定されたタンパク質が、動物、植物又は微生物由来のタンパク質であることを特徴とする酵求項10ないし13のいずれか1項記載の混合物。
- 15. 眩タンパク質が、絹、オリーブ、ヒマワリ又は篠のタンパク質であること を特徴とする関求項14 記載の混合物。
- 16. 該N-アシル化αアミノ酸が、R-CO-基(式中、Rは1個ないし32 個の炭素原子、好ましくは7個ないし17個の炭素原子を包含し、直鎖又は分枝 した鎖の、飽和又は不飽和の脂肪族残基を表わす)を包含することを特徴とする

鯖求項10ないし15のいずれか1項配蔵の混合物。

- 17. 蘭求項1ないし9のいずれか1項の方法に従い製造されるように適合した 蘭求項10ないし16のいずれか1項配敵の混合物。
- 18. 化粧品、衛生用品又は洗剤組成物を製造するための、請求項10ないし1

7のいずれた。 記載の混合物又は簡求項1ないし9のいずれか1項記載の方法 により直接得られた混合物の使用。

19. 勧求項10ないし17のいずれか1項の混合物又は簡求項1ないし9のいずれか1項の方法により直接得られた混合物の、界面活性剤としての使用。



【国際調査報告】

	INTERNATIONAL SEARCH	TOMOGRA	r		
	INTERNATIONAL BEARCH	ALI ON 1	International Appl	i	
			PCT/FR 94	/00582	
IPC 5	CO7C233/47 CO7C231/02 A61K7/4	8 A61K7/	06	ì	
İ					
				,	
	to Enternational Patriot Classification (FPC) or to both national charge \$ \$6ARCHED	Bostom and IPC			
	brishmeteles marches (classification rystem followed by classifica	eon evenboir)			
IPC 5	CO7C AG1K				
ĺ					
Documents	ann searched other than minimum documentation to the count that	AND SOCIEDED AFE IN	cluded in the Acids i	estried	
	•				
		•			
Electronic o	the base remained during the international warch (name of data to	as and, where practical	wance auon acce)		
				,	
	MENTS CONSIDERED TO BE ILELEVANT				
Category *	Clusion of decument, with materian, where appropriate, of the r	sjearni benrika		Referent to days No.	
		1000			
X	FR,A,2 503 144 (MORELLE) 8 Octobe see claims; examples 8-10	er 1982		1,12,22	
	See Claus, Examples 0-10				
X	FR,A,2 254 554 (AJINOMOTO CO.) 1	l July		1,12,22	
	1975				
	see page 4. line 10 - line 17; c examples 16,19	lains;			
	Examples 10.19				
X	FR,A,2 035 751 (MORELLE) 24 Dece	aber 1970		1,12,22	
	see page 1, line 1 - line 13; cl	ains			
x	EP.A.O 308 278 (LES ETABLISSEMEN	75		1,12,22	
-	GIVALDAN LIVAROTTE ET CIE) 22 Mai			-,,	
	see column 2, line 30 - column 3	, line 29;			
l	claims				
x	FR,A,1 518 665 (MORELLE)			1,12,22	
"	see claims; examples				
		-/			
X ~	ther documents are listed in the vontamination of hos C.	Y Patent femal		in Aneck	
	alegation of cited documents :				
"A" deciment defining the general state of the art which is not could be understand the principle or theory underlying the could be understand the principle or theory underlying the					
A decision	nce meaning or grantal state of the art weigh is that forms to be of purhodiar selevable	envene iar			
Sking		"X" document of part	scalar retreator; the level novel or cases	cisumed inventions t his considered to	
"L" docum	and which may throw doubts on priority chance) or in caled to establish the publication state of another on or other special reason (se specified)	ECHOINS WE TONGE	nve step when the dr icader relevance; the	romicat in takes alone	
"O" decour	ns or other special research (se specified) need referring to an oral disclorure, was, exhibition or	cannot be consid	kated to upvolve on is	eventive step when the	
Other	sent referring to an oral disclorure, use, exhibition or metals:	incom, such com	benetice being obser	sure other such docts sur to a person shilled	
leser t	ent published prior to the international films data but has the priority date claimed	'A' document memb	or of the seas pates	i family	
Date of the	actual completion of the international search	Dute of mailing o	the international is	rescy tabour	
,	5 luly 1004	l	29. Q7. 94	.	
	5 July 1994				
Name and	mailing address of the ISA European Palent Office, P.S. 3318 Patentians 2	Authorized effice	•		
	101. (+31-70) 340-2040, Th. 31 451 spe mi,		_	. 1	
	Fac (+ 11-70) 340-3014	Pauvel	s, Ģ		

	INTERNATIONAL SEARCH REPORT	PCT/FR 9	
C.(Continu	DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	78177 1 3	7,00302
Category*	Citation of document, with uniquation, where appropriate, of the selevant passages		Referent to Gara No.
X	WO,A,92 21318 (GIVAUDAN-LAVIROTTE) 10 December 1992 cited in the application see claims; examples 1,2		1,12,22
	lander († 1865) 1900 - Frank Marie († 1865)		
•			
			, · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
			•

Form PCT/ELA/210 Implimation of secund sheet) (July 1921)

6	NATIONAL SEAS Serention on potent family in	mbos		94/00582	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent fa	mily	Publication	_
FR-A-2503144	08-10-82	DE-A, C	3212448	11-11-02	
	,	GB-A.B	2097256 -	11-11-82 03-11-82	
		US-A-	4859653	22-08-89	
FR-A-2254554	11-07-75	JP-C-	865556	23-06-77	•
			50088002 51041602	15-07-75	
		GB-A-	1483500	11-11-76 17-08-77	
		-A-2U	3985722	12-10-76	
FR-A-2035751	24-12-70	NONE			
EP-A-0308278	22-03-89	FR-A-	2619711	03-03-89	
		DE-A- JP-A-	3867575	20-02-92	
		JP-A-	1131107	24-05-89	
FR-A-1518665		BE-A-	704363	01-02-68	
		DE-A,B,C GB-A-	1153408	16-03-72 29-05-69	
•		NL-C-	132126		
			6713780 3904754	16-04-68 09-09-75	
			3786076	15-01-74	
VO-A-9221318	10-12-92	FR-A-	2676922	04-12-92	
		CA-A-	2110593	10-12-92	
		Er-A-	0586501	16-03-94	
100					
*					
*				•	
	•		•		
		•			
		٠.			
*		-			
		•			
	٠.	•			
j.					